6.セル法による混晶の電子構造の理論(講義ノート,「非周期系物性の基礎理論」基研研究会報告)

AUTHOR(S):

塚田, 捷

6. セル法による混晶の電子構造の理論

東大理　塚田　捷

混晶の格子振動のスペクトルや電子のエネルギースペクトルが著しい微細構造を持つ事は，堀・松田・Borland の special frequency の理論[1]により予想され，最近の大規模な数値計算によって確められた。[2] この微細構造を構成する多数のピークは種々のクラスターの局在モードと対応しているが，[2),3)] これらのピークが濃度変化につれて相互作用しつつ消長し，一方の成分物質のスペクトルから，他方の成分物質のそれへと移行する様子を調べる事は重要であろう。特に三次元の場合には臨界 percolation 濃度の前後の状態が興味深い。米沢一松原の diagram 展開の方法[4]によって才一原理からこの問題を扱うには多大の労力が必要であろう。ここではより直接的にクラスターの局在モードを近似の出発点とする“cell法”を提案した。この方法では結晶を数ケの原子を含む同等の cell に分割し，電子がある cell に属する時（一電子問題で考える），その cell 内では原子の具体的な配置が強く影響を及ぼすが，他の cell での原子配置は平均的な効果でよく近似できると仮定する。まず注目した cell をぬきとった外部の問題を，各 cell を分子とみなした分子性結晶の混晶に Vacancy が一つある場合として簡単な近似でとく。次にこの外部解から外部の配置について平均した注目 cell の境界条件を導き，cell 内を解いてグリーン函数の対角要素を平均して状態密度を求める。[5]

a，b 等の小文字で cell 内の原子を指定し，L，M 等の大文字で一般の cell，特に N で注目した cell を指定するものとすれば，グリーン函数の摂動展開は a，b が cell N に属するとき

$$G^{NN}_{ab}(z) = G^{N}_{0}(a)\,\delta_{ab} + G^{N}_{0}(a)\,J^{NN}_{ab}G^{N}_{0}(b) + \sum_{La'} G^{N}_{0}(a)\,J^{NL}_{aa'}$$

$$\times G^{L}_{0}(a)\,J^{LN}_{a'b}\,G^{N}_{0}(b) + \cdots \qquad \cdots(1)$$

ただし強結合近似を使う事にし，J^{LM}_{ab} は cell L の a 原子と cell M の b 原子間の共鳴エネルギー，G^{N}_{0} (a) は ε (a) を原子の a が孤立した時のエネルギー

として

$$G_0^N(a) = \frac{1}{z-\varepsilon(a)} \qquad \cdots\cdots(2)$$

で表わされる。以後 cell 内の原子を指定する添字や和を書く代りに，グリーン函数や共鳴エネルギーを行列の形で議論する。次に

$$g^L = G_0^L + G_0^L J^{LL} G_0^L + G_0^L J^{LL} G_0^L J^{LL} G_0^L + \cdots \qquad \cdots\cdots(3)$$

とおけば，これは cell L が弧立した時の L についてのグリーン函数で容易に求められる。また，

$$g^{LM} \equiv g^L \delta_{LM} + g^L (J'^{LM} + V^{LM})\, g^M + \sum_k g^L (J'^{LK} + V^{LK})\, g^k (J'^{KM} + V^{KM})\, g^M + \cdots \qquad \cdots\cdots(4)$$

（ただし

$$J'^{LM} = J^{LM} - \delta_{LM} J^{LM}, \quad V^{LM} = -(\delta_{LN} + \delta_{MN}) J'^{LM}$$
）

とおけば g^{LM} は外部に対するグリーン函数で，cell N に関係する量を含まない。 cell N と外部との相互作用は

$$j^{NN} = \sum_{LM} J^{NL} g^{LM} J^{MN} \qquad \cdots\cdots(5)$$

で表わされる。即ち (1) ～ (5) から

$$G^{NN} = G_0^N + G_0^N (J^{NN} + j^{NN}) G_0^N + G_0^N (J^{NN} + j^{NN}) G_0^N \times (J^{NN} + j^{NN}) G_0^N + \cdots \qquad \cdots\cdots(6)$$

cell 法の重要な近似はこの式の中の j^{NN} を cell N 以外の原子配置についての平均値 $\langle\langle j^{NN} \rangle\rangle$ でおきかえる事にある。今後 cell N 以外の配置についての平均値を $\langle\langle\ \rangle\rangle$，全部の配置についての平均値を $\langle\ \rangle$ で表わす事に

して，更に次の近似を用いる。

$$\langle\!\langle j^{NN} \rangle\!\rangle \cong \sum_{LM} \langle\!\langle J^{NL} \rangle\!\rangle < \mathcal{g}^{LM} > \langle\!\langle J^{MN} \rangle\!\rangle \qquad \cdots\cdots (7)$$

$$< \mathcal{g}^{LM} > \cong < \mathcal{g}_0^{LM} > + \sum_{L'M'} < \mathcal{g}_0^{LL'} > < V^{L'M'} > < \mathcal{g}_0^{M'M} > + \cdots \qquad (8)$$

ただし $\mathcal{g}_0^{LM}$ は (4) の $\mathcal{g}^{LM}$ の式で $V=0$ としたものである。この様な近似は始めに述べた考え方に基いている。 $< \mathcal{g}_0^{LM} >$ は例えば松原―豊沢の近似を二次まで行なって求める。最終的な結果は

$$\langle\!\langle j \rangle\!\rangle = \sum_k \langle\!\langle J^{NK} \rangle\!\rangle \frac{1}{\mathcal{g}^{-1} - < J_K^1 >} \langle\!\langle J^{KN} \rangle\!\rangle - \frac{1}{N_0} \left(\sum_k \langle\!\langle J^{NK} \rangle\!\rangle \frac{1}{\mathcal{g}^{-1} - < J'_K >} \right)$$

$$\frac{1}{F} \times \left(\sum_k \frac{1}{\mathcal{g}^{-1} - < J'_K >} \langle\!\langle J^{KN} \rangle\!\rangle \right) \qquad \cdots\cdots (9)$$

ただし，N_0 を cell の総数として

$$\langle\!\langle J^{NK} \rangle\!\rangle = \frac{1}{N_0} \sum_{L \neq N} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_L) \langle\!\langle J^{NL} \rangle\!\rangle ,$$

$$\langle\!\langle J^{KN} \rangle\!\rangle = \frac{1}{N_0} \sum_{L \neq N} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_L) \langle\!\langle J^{LN} \rangle\!\rangle$$

$$F = \frac{1}{N_0} \sum_k \frac{1}{\mathcal{g}^{-1} - < J'_K >}$$

$$< J'_K > = \sum_{L-M} \exp\{ -i\mathbf{k}(\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_M) \} < J'^{LM} >$$

であり，$\mathcal{g}$ は次の連立方程式で与えられる。

$$\begin{cases} \mathcal{g} = < \mathcal{g}^L > + < \mathcal{g}^L j \mathcal{g}^L >_c \\ j = \dfrac{1}{N_0} \displaystyle\sum_K \frac{1}{1 - < J'_K > \mathcal{g}} < J'_K > \mathcal{g} < J'_K > \end{cases} \qquad \cdots\cdots (10)$$

この $\ll j \gg$ を計算すると状態密度は次の式で求める事ができる。

$$\rho(\mathrm{E}) = \frac{N_0}{\pi} \lim_{\varepsilon \to +0} \left\{ I_m < T_r \frac{1}{(G_0^N)^{-1} - J^{NN} - \ll j^{NN} \gg} > \right\}_{z=E-i\varepsilon} \quad \cdots (9)$$

現在この方法で簡単な模型につき数値計算を実行中である。この方法では特に short range orderがある場合も容易に取り扱う事ができる。

文　　献

(1) H. Matsuda, Progr. Theoret. Phys. 31 161 ('64)
J. Hori, Progr. Theoret. Phys. 31 940 ('64)

(2) N. Payton & W. M. Visscher, Phys. Rev. 154 No.3 802 ('67)

(3) P. Dean & M. D. Bacon, Proc. Roy. Soc. A283 64 ('65)

(4) F. Yonezawa & T. Matsubara, Progr. Theoret. Phys. 35 357, 759 ('66)

(5) Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki & E. Hanamura J. Phys. Soc. Iapan 21 208, 210 ('66)